

## MECANISME DE FORMATION ET DE TRANSFORMATION DES SPIROPHOSPHORANES—IX

### REACTIONS DES SPIROPHOSPHORANES A LIAISON P-H AVEC LES ETHERS VINyliQUES ET LES ENAMINES

C. LAURENCO et R. BURGADA\*

Laboratoire de Synthèse Organique, La 239, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(Received in France 23 October 1975; Received in the UK for publication 11 March 1976)

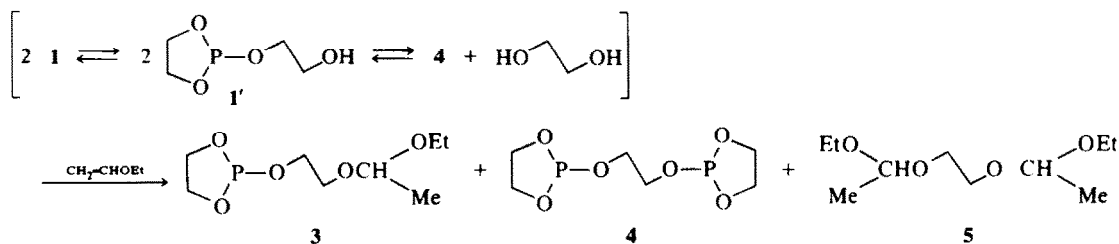
**Abstract**—The reaction of 1,4,6,9-tetraoxa-5-phospha(V)spiro[4,4]nonane **1** with ethyl vinyl ether gives a spirophosphorane containing a P-C bond, 5-(β-ethoxyethyl)-1,4,6,9-tetra-oxa-5-phospha(V) spiro[4,4]nonane **2** (radical reaction), and a tricoordinated phosphorus compound, 2-(3,5-di-oxa-4-methylheptanoxo)-1,3,2-dioxaphospholane **3** (ionic reaction). 2,2,3,3,7,7,9-Heptamethyl-1,4,6-trioxa-9-aza-5-phospha(V) spiro[4,4]nonane **6** gives exclusively a spirophosphorane containing a P-C bond, 5-(β-ethoxyethyl)-2,2,3,3,7,7,9-heptamethyl-1,4,6-trioxa-9-aza-5-phospha(V)spiro[4,4]nonane **7**. The reaction of **1** with alcohol or ethyleneglycol and enamine yields a pentaoxyphosphorane and an amine by an oxidation-reduction condensation. Suggested mechanisms of these reactions are presented.

Poursuivant notre étude des propriétés chimiques des spirophosphoranes à liaison P-H,<sup>1</sup> nous examinons ici les réactions de ces composés avec les éthers vinyliques et les énamines.

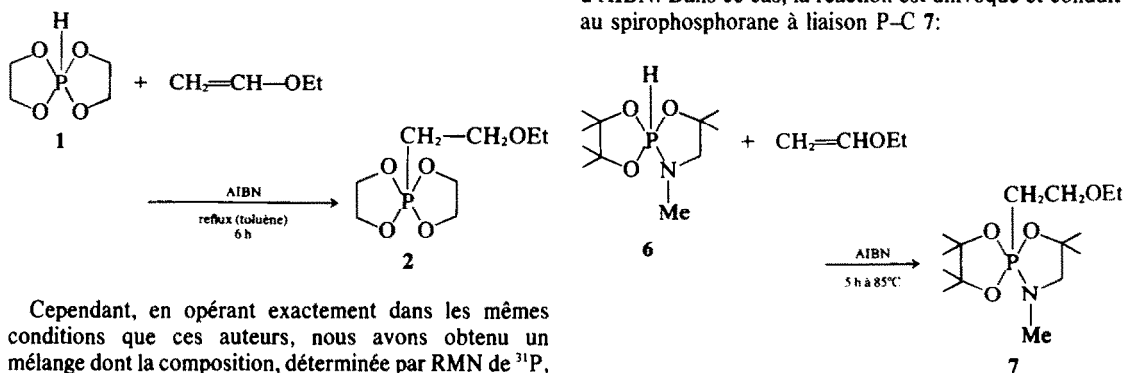
En l'absence d'AIBN, la réaction conduit à un produit brut dont le spectre de RMN de <sup>31</sup>P ne présente qu'un seul signal (δ = -137 ppm). La distillation du mélange réactionnel permet d'isoler le phosphite **3** avec un rendement d'environ 30%, les produits secondaires de la réaction étant le diphosphite **4** et le diacétal de l'éthylène glycol **5** dont la formation s'explique par l'existence d'une suite d'équilibres démontrée antérieurement.<sup>3</sup>

#### RESULTATS ET DISCUSSION

Grechkin et Gubanova ont montré qu'en présence d'azo bis isobutyronitrile, le tétraoxyphosphorane à liaison



P-H **1** s'additionne sur les éthers vinyliques pour donner des spirophosphoranes à liaison P-C.<sup>2</sup>



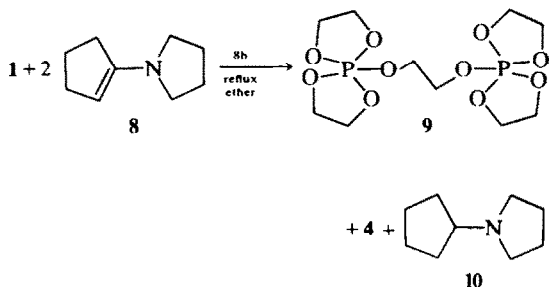
Cependant, en opérant exactement dans les mêmes conditions que ces auteurs, nous avons obtenu un mélange dont la composition, déterminée par RMN de <sup>31</sup>P, est la suivante: 35% de spirophosphorane **1** non transformé (δ<sup>31</sup>P = +26 ppm, J<sub>P-H</sub> = 830 Hz), 28% d'adduit **2** (δ<sup>31</sup>P = +9 ppm) et 37% d'un dérivé du phosphore tricoordiné donnant un signal à -137 ppm. Le spirophosphorane **2** est obtenu avec un meilleur rendement (65%) lorsque la réaction est effectuée en ampoule scellée et sans solvant.

D'autre part, le spirophosphorane à liaison P-H **6** ne réagit avec l'éther de vinyle et d'éthyle qu'en présence d'AIBN. Dans ce cas, la réaction est univoque et conduit au spirophosphorane à liaison P-C **7**:

L'ensemble de ces résultats ainsi que la mise en évidence du radical spirophosphoranyle de **1** par Griller et Roberts,<sup>4</sup> sont en faveur de l'intervention d'un mécanisme radicalaire dans la formation de la liaison P-C de **2** et de **7**. Par contre, nous pensons qu'un mécanisme ionique doit être invoqué pour expliquer la formation de **3**.

Les énamines étant des réactifs dont la structure est apparentée à celle des éthers vinyliques, il nous a paru intéressant d'étudier également leurs réactions avec les spiroposphoranes à liaison P-H.

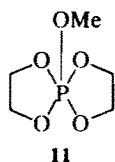
Nous pensons obtenir, par analogie avec les composés formés dans le cas des aminaux,<sup>1</sup> des  $\alpha$  aminospiroposphoranes à fonction amine tertiaire. En fait la réaction de 1 sur le pyrrolidino-1 cyclopentène-1,2 **8** conduit à des résultats différents:



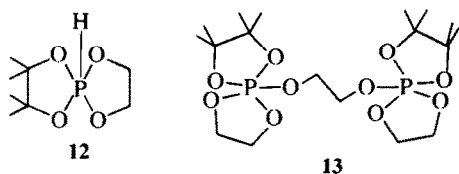
L'éthylèneglycol nécessaire à l'établissement d'une chaîne entre les deux atomes de phosphore pentacoordiné du dispiroposphorane **9** ne peut provenir que du composé de départ selon la suite d'équilibres que nous avons envisagée dans la réaction de 1 avec l'éther de vinyle et d'éthyle. Cette suite d'équilibres explique également la formation simultanée du diphosphite **4**.

En présence de glycol, la réaction devient rapide et exothermique. Le dispiroposphorane **9** est formé quantitativement.

Le glycol peut être remplacé par le méthanol (et probablement par d'autres réactifs à hydrogène mobile), et **11** est formé.

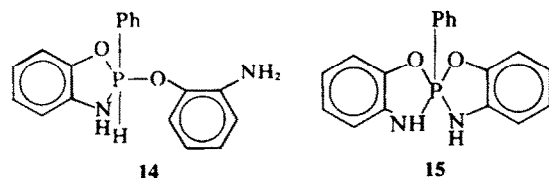


Enfin, le spiroposphorane **12** réagit beaucoup plus lentement que 1 et seulement en présence d'un glycol ou d'un alcool; **13** est formé.

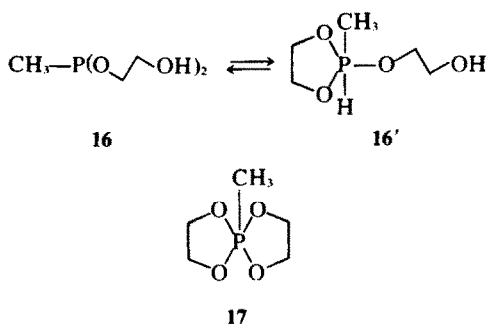


Dans ces réactions, il y a oxydation du tétraoxyspiroposphorane à liaison P-H et réduction simultanée de l'énamine en amine.

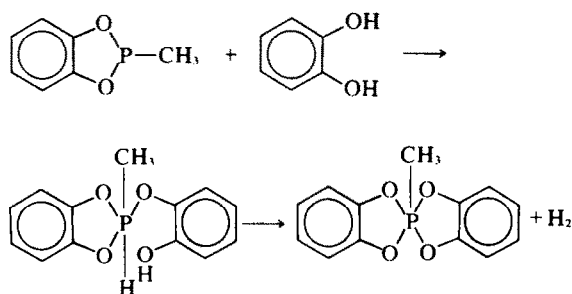
Depuis notre communication préliminaire,<sup>5</sup> Malavaud et Barrans<sup>6b</sup> ont isolé le phosphorane monocyclique à liaison P-H **14** et montré que celui-ci peut, en présence d'un agent oxydant, être cyclisé en spiroposphorane **15**.



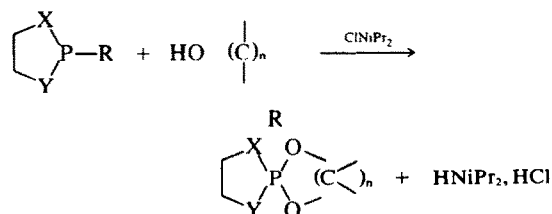
Dans le même travail, ces auteurs ont également démontré l'équilibre [**16**  $\rightleftharpoons$  **16'**], système qui conduit, par réaction avec l'iode, au spiroposphorane **17**.<sup>6a</sup>



Des composés analogues à **17** peuvent aussi être obtenus par la réaction de Wieber et Hoos<sup>7</sup> qui se réalise par déshydrogénation spontanée d'un phosphorane monocyclique à liaison P-H intermédiaire:<sup>6b</sup>



ou par la réaction, plus générale, de Bone et Trippett:<sup>8</sup>



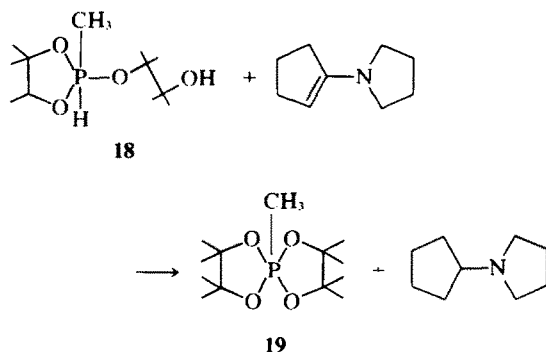
X = O, Y = O, S ou NMc; n = 2 ou 3; R = OR ou CH<sub>2</sub>Ph

Dans ce cas, la diisopropyl chloramine, déjà signalée par Castro *et coll.*,<sup>9</sup> est utilisée. Or les chloramines ont été décrites comme de bons agents d'oxydation de la liaison P-H<sup>10</sup>  $2\text{Ph}_2\text{PH} + \text{CINMe}_2 \rightarrow \text{Ph}_2\text{P} \text{---} \text{PPh}_2 + \text{HNMe}_2, \text{HCl}$ . Ces résultats nous permettent d'établir un lien entre les réactions mettant en oeuvre un phosphorane à liaison P-H et les réactions dans lesquelles le produit de départ comporte un atome de phosphore tricoordiné, mais est susceptible d'évoluer vers un intermédiaire pentacoordiné à liaison P-H: le même processus d'oxydo-réduction doit intervenir au niveau de la liaison P-H pour l'ensemble de ces réactions. Dans cette hypothèse, l'énamine doit agir comme l'iode ou la diisopropylchloramine.

Nous avons effectivement obtenu un résultat positif si dans la réaction de Malavaud et Barrans ou remplace l'iode par l'énamine [**16**  $\rightleftharpoons$  **16'**]  $\rightarrow$  **17**.

La même réaction appliquée au composé **18** permet la mise en évidence du spiroposphorane **19** que nous avons obtenu précédemment avec un bon rendement, par

métallation puis alkylation du spirophosphorane à liaison P-H correspondant.<sup>11</sup>



#### PARTIE EXPERIMENTALE

##### Réactions avec l'éther de vinyle et d'éthyle

**Formation de 2.** 5 g de 1 (0.033 M), 2.6 g d'éther de vinyle et d'éthyle (0.033 M) et 0.1 g d'AIBN sont chauffés, en ampoule scellée, pendant 10 h à 85°C. Par distillation fractionnée, on isole le spirophosphorane 2.  $E_{0.2}$  60–80°C;  $n_D^{20}$  1.465 (Lit<sup>7</sup>  $E_{0.4}$  80–82°C;  $n_D^{20}$  1.467). RMN (<sup>31</sup>P):  $\delta$  +9 ppm, RMN (<sup>1</sup>H) (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\delta$  (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) 1.06 ppm, <sup>1</sup>J<sub>HCC</sub> 7 Hz,  $\delta$ (CH<sub>2</sub>P) 2.04 ppm, <sup>3</sup>J<sub>HCCP</sub> 7 Hz, <sup>2</sup>J<sub>HCP</sub> 18 Hz,  $\delta$ (CH<sub>2</sub>O) 3.16 ppm, <sup>3</sup>J<sub>HCC</sub> = 7 Hz.

**Formation de 3.** Un mélange de 5 g de 1 (0.033 M) et de 3.2 g d'éther de vinyle et d'éthyle (0.044 M) est chauffé, en ampoule scellée, pendant 20 h à 80°C. Le produit brut est distillé sous vide.  $E_{0.2}$  70–85°C;  $n_D^{20}$  1.451; RMN (<sup>31</sup>P):  $\delta$  -137 ppm, RMN (<sup>1</sup>H)(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$ (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) 1.08 ppm, <sup>3</sup>J<sub>HCC</sub> 7 Hz,  $\delta$ (CH<sub>3</sub>-CH) 1.19 ppm, <sup>1</sup>J<sub>HCC</sub> 5.5 Hz,  $\delta$ (CH-O) 4.51 ppm, <sup>3</sup>J<sub>HCCP</sub> 5.5 Hz. Analyse: C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>P calc. C, 42.85; H, 7.59; Trouvé C, 42.78; H, 7.74%.

**Formation de 7.** Mode opératoire analogue au précédent. Après 5 h de chauffage à 85°C, le produit est distillé sous vide.  $E_{0.01}$  104–108°C, Rdt 2.3 g, (52%),  $n_D^{20}$  1.459. RMN (<sup>31</sup>P):  $\delta$  +34 ppm, RMN (<sup>1</sup>H) (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ CH<sub>3</sub>N 2.78 ppm, <sup>3</sup>J<sub>HCCP</sub> 8 Hz. Analyse: C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>4</sub>P calc. C, 56.07; H, 10.00; N, 4.36; Trouvé C, 55.50; H, 10.26; N, 4.52%.

##### Réactions avec les énamines

Nous avons utilisé le diméthylamino-3-pentène-2,3, le morpholino-1-cyclopentène-1,2 et le pyrrolidino-1-cyclopentène-1,2. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec ce dernier.

**Formation de 9.** A un mélange de 10 g de 1 (0.066 M) et de 2.04 g d'éthylène glycol (0.033 M), on ajoute 9 g de pyrrolidino-1-cyclopentène-1,2 (0.066 M). La réaction est très exothermique et l'on obtient un produit solide que l'on recrystallise dans le benzène. F 152°C, Rdt 10.8 g, (91%). RMN (<sup>31</sup>P):  $\delta$  +27 ppm, RMN (<sup>1</sup>H) (CDCl<sub>3</sub>) CH<sub>2</sub> (cycles) 2 pics à 3.80 et 3.96 ppm (16H), CH<sub>2</sub> chaîne: multiplet 4.02–4.12 ppm (4H). Par découplage hétéronucléaire <sup>1</sup>H {<sup>31</sup>P}. Ces signaux se résolvent en deux singulets,  $\delta$  3.86 et 4.07 ppm. Analyse: C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>P<sub>2</sub> calc. C, 33.15; H, 5.52; P, 17.12; Trouvé C, 33.71; H, 5.59; P, 17.16%. Après avoir chassé le solvant des eaux-mères, on distille le résidu et on isole la N-cyclopentylpyrrolidine 10.  $E_{1.75}$  75–79°C, Rdt 4.7 g;  $n_D^{20}$  1.478; picrate, F 154°C (Lit<sup>13</sup>  $E_{2.8}$  92°C;  $n_D^{20}$  1.474; picrate F 147–150°C).

**Formation de 11.** Un mélange de 5 g de 1 (0.033 M), 1.05 g de méthanol (0.033 M) et 4.5 g de 8 (0.033 M) en solution dans 20 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre est agité pendant une nuit, puis le solvant est évaporé. Le résidu est constitué de deux phases liquides. La plus dense est distillée.  $E_{0.01}$  90–98°C (cristallise) Rdt 2.5 g (42%). RMN (<sup>31</sup>P)  $\delta$  +27 ppm (Chang et al.<sup>12</sup> ont préparé, par une autre voie, le spirophosphorane à liaison P-OEt homologue de 11 et dont le  $\delta^{31}$ P est également de +27 ppm). RMN (<sup>1</sup>H) (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\delta$ CH<sub>3</sub>O 3.48 ppm, <sup>3</sup>J<sub>HCCP</sub> 13 Hz, CH<sub>2</sub>: 2 pics à 3.48 et 3.62 ppm. Analyse: C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>P calc. C, 32.97; H, 6.04; Trouvé C, 32.81; H, 5.96%.

**Formation de 13.** 4 g de 12 (0.02 M), 2.65 g de 8 (0.02 M) et 0.6 g d'éthylène glycol (0.01 M) sont chauffés en ampoule scellée, à 80°C, pendant 3 jours. Le produit solide obtenu est lavé à l'éther. F

130°C, Rdt 1.7 g (38%). RMN (<sup>31</sup>P):  $\delta$  +35 ppm, RMN (<sup>1</sup>H) (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C 1.26 ppm, CH<sub>2</sub> (cycles): 2 pics à 3.88 et 3.92 ppm (8H); CH<sub>2</sub> (chaîne): multiplet 4.04–4.12 ppm (4H). Analyse: C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>10</sub>P<sub>2</sub> calc. C, 45.57; H, 7.59; Trouvé C, 45.83; H, 7.72%.

**Formation de 16, 16' et 17.** Dans un erlenmeyer comportant un réfrigérant à reflux et un tube à circulation d'azote, on place 2.7 g de MeP (NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (0.02 M) et 2.5 g d'éthylène glycol (0.04 M). Agité, le mélange atteint une température de 35 à 40°C au bout de quelques minutes, il est chauffé ensuite à 50–85°C. La diméthylamine formée est entraînée par le courant d'azote et titrée acidimétriquement dans un flacon laveur contenant de l'acide sulfurique 1 N. L'opération est arrêtée quand le titrage indique un rendement de 90–95%. A ce moment un spectre de <sup>31</sup>P enregistré sur le mélange brut montre deux signaux  $\delta$  -191 ppm et  $\delta$  +21.5 ppm  $J_{P-H}$  640 Hz: le premier correspond à la forme 16, le second à la forme 16'. Un signal faible à +8 ppm correspondant à 17 est également décelable, il provoque un épaulement sur la branche à champ faible du doublet de 16'.

A 1.1 g du produit brut de réaction précédent, on ajoute sous agitation 0.8 g de 8. La réaction est légèrement exothermique et le spectre de <sup>31</sup>P ne montre plus qu'un seul signal  $\delta$  +8 ppm correspondant à la formation quantitative de 17; RMN (<sup>1</sup>H) (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)  $\delta$ CH<sub>3</sub>P 1.65 ppm, <sup>2</sup>J<sub>HCP</sub> 19.5 Hz,  $E_{0.5}$  50–60°C. Le composé 17 a déjà été décrit.<sup>13</sup>

**Formation de 18 et 19.** La même série d'opérations que la précédente, effectuée en utilisant le pinacol à la place du glycol, conduit à un résultat inattendu soit à la formation de 18  $\delta^{31}$ P +47 ppm,  $J_{P-H}$  690 Hz, dont la forme tricoordinée donne un signal à -211 ppm; et à 19,  $\delta^{31}$ P +22 ppm. Nous n'avons pas cherché à isoler ce dernier composé qui a été préparé avec un rendement de 90% par une autre méthode.<sup>11</sup> Dans cette dernière réaction, nous avons constaté que le composé 19 se formait en quantité égale à celle de 18 avant que l'énamine soit ajoutée au mélange. Le même phénomène, quoique beaucoup plus discret, a été observé dans l'expérience précédente et il atteint son maximum d'amplitude dans la réaction de Wieber et Hoos dans laquelle il n'est plus nécessaire d'ajouter un oxydant pour obtenir la cyclisation en spirophosphorane.

Les spectres de RMN du proton ont été enregistrés à 60 MHz sur un appareil JEOL C 60 HL équipé d'un découpleur hétéronucléaire et à 100 MHz sur un appareil JEOL MH 100, avec le TMS comme référence interne. Les spectres de RMN de <sup>31</sup>P ont été enregistrés à 24.3 MHz sur un appareil JEOL C 60 HL, avec une solution de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 85% comme référence externe. L'enregistrement des spectres IR a été effectué sur des appareils Perkin-Elmer 147 et 157. Les points de fusion ont été déterminés sur banc Kofler.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. C. Laurenço et R. Burgada, *Tetrahedron* **32**, 2089 (1976).
2. N. P. Grechkin et G. S. Gubanova, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR* **12**, 2803 (1970).
3. D. Bernard, C. Laurenço et R. Burgada, *J. Organometal. Chem.* **47**, 113 (1973).
4. D. Griller et B. P. Roberts, *J. Organometal. Chem.* **42**, 47 (1972); *J. Chem. Soc. Perkin II* 1416 (1973).
5. R. Burgada, The International Conference of Organic Phosphorus Chemistry, Gdansk, September 1974; *Phosphorus*, sous presse; R. Burgada, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 407 (1975).
6. C. Malavaud, Y. Charbonnel et J. Barrans, *Tetrahedron Letters* 497 (1975); C. Malavaud et J. Barrans, 3077 (1975).
7. M. Wieber et W. R. Hoos, *Monatsh. Chem.* **101**, 776 (1970).
8. S. A. Bone et S. Trippett, *Tetrahedron Letters* 1583 (1975).
9. B. Castro, Y. Chapleur et B. Gross, *Ibid.* 2313 (1974).
10. K. E. Highsmith et H. H. Sisler *Inorg. Chem.* **7**, 1740 (1968).
11. P. Savignac, B. Richard, Y. Leroux et R. Burgada, *J. Organometal. Chem.* **93**, 331 (1975).
12. Yu. K. Yur'Ev, L. E. Aleksandrov, A. V. Arbatskii, V. M. Karataev, I. K. Korobitsyna et M. A. Pyranishkova, *Zhur. Obsch. Khim.* **19**, 1730 (1949).
13. B. E. Chang, W. E. Conrad, D. B. Denney, D. Z. Denney, R. Edelman, R. L. Powell and D. W. White, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4004 (1971).